

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität
München.

Über
die Abspaltung von Jod aus
Jodkalium-Gelatine im Lichte.

—•••—
Inaugural-Dissertation

verfasst

und einer Hohen Medizinischen Fakultät der Kgl. Ludwig-
Maximilians-Universität in München

vorgelegt von

ERNST SECKEL

appr. Arzt aus Frankfurt a/M.

—•••—
MÜNCHEN 1905.

E. Mühlthaler's Buch- und Kunstdruckerei A.G.

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität
München.

Über die Abspaltung von Jod aus Jodkalium-Gelatine im Lichte.

Inaugural-Dissertation

verfasst

und einer Hohen Medizinischen Fakultät der Kgl. Ludwig-
Maximilians-Universität in München

vorgelegt von

ERNST SECKEL

appr. Arzt aus Frankfurt a/M.



MÜNCHEN 1905.

E. Mülhthaler's Buch- und Kunstdruckerei A.G.

Gedruckt mit

Genehmigung der Kgl. medizinischen Fakultät der Universität München.

Referent:

Prof. Dr. H. v. Tappeiner.

Meinem Vater!



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Seit einer Reihe von Jahren werden im pharmakologischen Institut der Universität München unter der Leitung Prof. v. Tappeiners Versuche gemacht, die sich mit der Wirkung des Lichtes auf Zellen, Organismen, Fermente und Toxine unter dem Einflusse von Farbstoffen befassen.

Allen wirksamen Stoffen war die Eigenschaft der Fluoreszenz gemeinsam. So wurde dieselbe in ursächlichen Zusammenhang mit der eigenartigen Lichtwirkung gebracht. Schon in einer der ersten Abhandlungen hierüber (1900) hat v. Tappeiner auf die Ähnlichkeit dieser Erscheinungen mit der Sensibilisierung photographischer Platten mittels Eosin hingewiesen. Da aber aus Arbeiten anderer Institute hervorzugehen schien, dass man geneigt war, die Wirkung der fluoreszierenden Stoffe im Lichte identisch zu erklären mit dem Prozess der Sensibilisierung photographischer Platten, führte v. Tappeiner, um diese Erscheinungen bis zur weiteren Aufklärung ihrer Beziehung zur photographischen Sensibilisierung und zur optischen Sensibilisierung im allgemeinen mit einem Namen zu fixieren, den Begriff „photodynamische Erscheinung“ ein. Dass bei derselben in der Fluoreszenz der verwendeten Farbstofflösungen das wirksame Moment liege, war eine Arbeitshypothese, da sich eben nur fluoreszierende Lösungen als wirksam erwiesen.

Die folgende Untersuchung war zu ihrer weiteren Prüfung bestimmt. Der ihr zugrunde liegende Gedanke geht von dem von Wiedemann und Schmidt¹⁾ erbrachten Nachweis aus, dass jeder Körper zur Fluoreszenz gebracht werden kann, wenn er in das geeignete Lösungsmittel eingeführt wird. Tappeiners Anregung zufolge stellte ich mir die Frage, ob Stoffe, die als nicht fluoreszierend und als nicht photodynamisch wirkend bekannt sind, dadurch, dass sie zur Fluoreszenz gebracht werden, auch photodynamisch wirksam werden. Würde dieses eintreten, so wäre die weitere Frage, ob nicht etwa die nicht fluoreszierenden, aber die photographische Platte gut sensibilisierenden Stoffe eben dadurch Sensibilisatoren sind,

¹⁾ a) Wiedemann u. Schmidt, Wied. Ann. 1895, Bd. 56.

b) Schmidt, Wied. Ann. 1896, Bd. 58, S. 101.

dass sie in der festen Lösung, wie sie die photographische Gelatineplatte darstellt, die Eigenschaft der Fluoreszenz erlangen.¹⁾

Bevor ich aber auf die Bearbeitung dieser Fragen eingehe, ist es nötig in Kürze über die Untersuchungen obiger Autoren zu berichten.

Stoffe, welche in flüssigen Lösungsmitteln nicht zur Fluoreszenz zu bringen waren, brachten dieselben in die sogenannten festen Lösungen²⁾, d. h. die zu untersuchende Substanz wird mit einem geeigneten festen Körper derart in Verbindung gebracht, dass eine innige gleichmässige Durchdringung beider stattfindet. Es gelingt dies besonders schön mit Anilinfarbstoffen. Schmidt hat eine ganze Reihe solcher „festen Lösungsmittel“ probiert, u. a.: Hippursäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Zucker, Eiweiss, Gelatine usw., und mit Hilfe derselben erzielte er Fluoreszenz bei vielen Stoffen, die in wässriger Lösung nicht fluoreszierten. Nicht alle festen Lösungsmittel eignen sich in gleicher Weise für die einzelnen Stoffe. Jeder Stoff zeigt die Erscheinung am besten in bestimmten spezifischen Lösungsmitteln.

Wiedemann und Schmidt begründeten die Erscheinung durch folgende Überlegung: Sie wiesen darauf hin, dass die Fluoreszenz dadurch entsteht, dass durch einen Teil der im vorliegenden Medium absorbierten Lichtstrahlen in diesem Medium Eigenschwingungen der Moleküle erregt werden, die wir als fluoreszierendes Leuchten (Luminiszenz) wahrnehmen. Sonach ist theoretisch zu erwarten, dass jeder Körper, der Lichtstrahlen absorbiert, auch fluoresziert, da jeder absorbierte Strahl Schwingungen in den Molekülen hervorrufen muss.

Dass trotzdem viele absorbierende Körper nicht fluoreszieren, liegt an der grossen Dämpfung, welche die erregten Eigenschwingungen der Moleküle erleiden, wenn die Nachbarmoleküle aneinander stossen. Es muss deshalb möglich sein, die Fluoreszenz zur Erscheinung zu bringen, wenn es gelingt diese Dämpfung zu verringern oder aufzuheben. Dies ist der Fall in festen Lösungen, wo Zusammenstösse der an ihren Ort gebannten Nachbarmoleküle aufgehoben, Eigenschwingungen aber sehr wohl möglich sind.

Ist die Dämpfung für die durch die Bestrahlung erregten Eigenschwingungen der Moleküle so gering, dass diese Schwingungen noch einige Zeit nach der Bestrahlung anhalten, so leuchten fluoreszierende Stoffe einige Zeit nach der Belichtung nach, sie „phosphoreszieren“.

1) Vergl. auch: E. Hertel, über die physiologische Wirkung von Strahlen verschiedener Wellenlänge. (Zeitschr. f. allg. Physiol. 5, 113.)

2) Über den Begriff „feste Lösung“ siehe:

a) van't Hoff, Ztschr. f. physik. Chem. 1—1890.

b) Lehmann, Wied. Ann. 51—1894.

Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind verwandte Erscheinungen, verschiedene Grade desselben Phänomens. Wässrige Eosinlösung fluoresziert prachtvoll, sie phosphoresziert aber nicht, weil die einzelnen Moleküle ihre Eigenschwingungen gegenseitig so rasch aufheben, dass sofort mit dem Aufhören der Bestrahlung auch die Eigenschwingungen sistieren. Die Phosphoreszenz tritt aber sofort auf, wenn wir Eosin in feste Lösung bringen.

Hierauf gründet sich auch das Verfahren, das Schmidt zum Nachweis der Fluoreszenz der von ihm untersuchten Stoffe wählte. Der direkte Nachweis der Fluoreszenz ist schwierig und unzuverlässig, da das an der Oberfläche diffus reflektierte Licht, sowie eventuelle Opaleszenz der Körper störend wirken. Nun schloss Schmidt rückwärts, dass, wenn ein Körper die Erscheinung der Phosphoreszenz zeigt, er unbedingt auch fluoreszieren müsse, da die Phosphoreszenz eigentlich ja nur der Ausdruck der noch persistierenden Schwingungen der Fluoreszenz, also nur ein Beweis noch stärkerer Luminiszenz sei. Schmidt verlegte sich daher auf den Nachweis der Phosphoreszenz, welche mit Hilfe des Phosphoroscops¹⁾ in sehr exakter Weise und ohne Störungen durch falsche Helligkeit möglich ist. So gelang es Schmidt, zu allen untersuchten Stoffen geeignete feste Lösungsmittel zu finden, in denen sie Phosphoreszenz, resp. Fluoreszenz zeigten. Unter den untersuchten Stoffen befinden sich auch eine Anzahl wirksamer photographischer Sensibilisatoren, die in wässriger Lösung nicht fluoreszieren und ebenso in wässriger Lösung keinerlei photodynamische Wirkung zeigen. Diese wollte ich vor allem in den Bereich meiner Untersuchungen ziehen.

Ebenso wie Schmidt habe auch ich das Phosphoroskop zur Bestimmung der Fluoreszenz herangezogen, und ich habe mir selbst ein vereinfachtes Instrument nach Becquerel²⁾ konstruiert. Ich möchte kurz über das Prinzip des Phosphoroscops referieren.

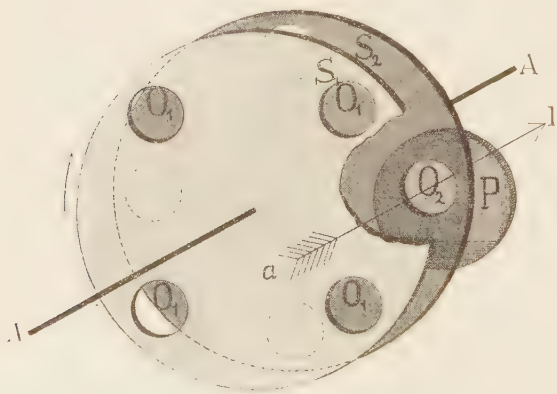
Es ist dies ein Apparat, welcher ermöglicht, ein selbständiges Nachleuchten des bestrahlten Körpers — selbst von der Dauer kleinster Bruchteile einer Sekunde — zu beobachten, ohne von den einfallenden Strahlen der Lichtquelle (Sonne, elektrisches Licht etc.) gestört zu werden. Es besteht im wesentlichen aus zwei auf einer gemeinsamen drehbaren Achse befestigten Scheiben, in welchen nahe ihrer Peripherie eine gleiche Anzahl von Öffnungen in gleichen Abständen angebracht sind. Die Scheiben sind so gegeneinander verschoben, dass ein senkrecht auffallender Lichtstrahl, welcher eine Öffnung passiert, die zweite Scheibe an einer Stelle trifft, wo sie keine Öffnung trägt. Zwischen die beiden Scheiben, welche genügenden Abstand von einander haben, wird der auf Phosphoreszenz

¹⁾ Wiedemanns Annal. 34, 1888. (Schmidt bediente sich des von Wiedemann konstruierten Phosphoroscops.)

²⁾ Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik 1897, Bd. 2, pag. 376.

zu untersuchende Körper gebracht; von der einen Seite lässt man ein Bündel kräftiger, paralleler Lichtstrahlen von ungefähr gleichem Querschnitt wie die Öffnungen in den Scheiben einfallen, von der anderen Seite wird in der Richtung gegen die einfallenden Strahlen zu beobachtet. Setzt man nun die Achse mit den Scheiben in Rotation, so trifft Licht den zu untersuchenden Körper, wenn eine Öffnung der hinteren Scheibe das Strahlenbündel passiert. Im gleichen Moment verdeckt aber die vordere Scheibe, von deren Öffnungen sich jetzt keine vor dem beobachtenden Auge befindet, den Probekörper. Kurze Zeit darauf — deren Dauer von der Rotationsgeschwindigkeit abhängt — ist die Öffnung der hinteren Scheibe an dem Lichtbündel vorbeigewandert, die Lichtstrahlen treffen auf eine massive Stelle der Scheibe, können also den zu untersuchenden Körper nicht erreichen. Dagegen ist jetzt eine Öffnung der vorderen Scheibe vor das beobachtende Auge gekommen und lässt die Bahn bis zu dem zu prüfenden Körper frei. Das Auge beobachtet also den Körper immer kurze Zeit, nachdem er von der anderen Seite beleuchtet worden ist, aber in einem Moment, wo er von aussen kein Licht empfängt. Es ist klar, dass, wenn der Körper phosphoresziert, d. h. nachleuchtet, bei der Rotation des Scheibensystems eine Helligkeit im Apparat zu beobachten ist. Denn durch jede Öffnung der vorderen Scheibe empfängt das Auge einen Lichteindruck von dem selbständig leuchtenden phosphoreszierenden Körper; die einzelnen Eindrücke summieren sich nach Art des Bioskops. Dagegen bleibt der Apparat absolut dunkel, wenn keine Phosphoreszenz, also kein selbständiges Leuchten des Körpers vorhanden ist, da von der Lichtquelle kein Strahl direkt ins Auge gelangen kann.

Schematische Darstellung des Phosphoroscops.



S₁ S₂ sind die beiden parallelen mit der Achse AA rotierbaren Scheiben,

O₁ .. O₁ sind die 4 Öffnungen in der vorderen Scheibe.

S₂ ist rechts ausgebrochen gedacht, um die zwischen beide Scheiben eingebrachte, mit der zu prüfenden Gelatine übergossene Glasplatte P (Petrischale) sowie eine der gegen O₁ versetzten 4 Öffnungen der hinteren Scheibe O₂ zu zeigen.

a l Beobachtungsrichtung, bei a das Auge, bei l Lichtquelle.

Die Scheiben sind in eine geschwärzte Büchse eingeschlossen, um alles störende Licht abzuhalten. Die Büchse hat an beiden Stirnseiten je eine, mit den Öffnungen der Scheiben kongruente Öffnung, auf der einen

Seite zum Einlassen der Lichtstrahlen, auf der anderen Seite zur Beobachtung. Auf diese Öffnungen sind kurze geschwärzte Tubus aufgesetzt, die mit Blenden versehen sind. So sind auch störende Reflexe vermieden. Die Büchse trägt zugleich die Lager für die Rotationsachse. Die Rotation bewirkte ich mit Hilfe eines kleinen Elektromotors, der sich in seiner Tourenzahl variieren lässt.

Der Apparat wird um so empfindlicher, je schneller er rotiert, da dann Moment der Beobachtung und Moment der Bestrahlung immer näher zusammenrücken. Stets jedoch bleiben beide zeitlich getrennt. Umgekehrt können wir die Phosphoreszenz als um so ausgiebiger erachten, bei je langsamerer Rotation sie noch zu bemerken ist. Es ist also auf diese Weise auch ein rohes quantitatives Urteil über die Stärke der Erscheinung zu gewinnen.

Die zu untersuchenden Gelatineproben goss ich in dünner Schicht in plane Petrischalen aus. Die umschliessende Büchse des Phosphoroscops hatte ich mit einem seitlichen mit Blech ausgefütterten Schlitz versehen, der das direkte Einschieben der Petrischalen zwischen die rotierenden Scheiben gestattete, ohne dass von aussen störendes Licht in den Apparat eindringen konnte.

Da es mir im wesentlichen auf qualitative Beobachtungen ankam, genügte dieses Instrument meinen Zwecken vollständig. Quantitative Schätzung in grossen Zügen lässt sich übrigens ausser durch die erwähnte Variation der Tourenzahl auch durch Vergleich der Helligkeit mit der eines Testobjekts (Eosin-Gelatine) bei gleicher Tourenzahl durchführen. Als Lichtquelle diente stets die gleiche Nernstlampe (220 Volt).

Zur Prüfung der photodynamischen Wirksamkeit suchte ich nach einer möglichst einfachen Reaktion. Biologische Versuche mit *Paramaecien* sind in fester Lösung von vorneherein ausgeschlossen. Experimente mit Fermenten und Toxinen erfordern ein viel umständlicheres Arbeiten und lassen die photodynamische Schädigung erst mittelbar durch weitere mit ihnen nach der Belichtung anzustellende Proben erkennen. Deshalb wählte ich eine chemische Reaktion und benutzte hierzu das Jodkalium, von dem Straub 1904¹⁾ gezeigt hatte, dass es — ebenso wie Zellen, Fermente und Toxine — durch Eosin und Chinin lichtempfindlicher gemacht werden kann.

Im übrigen hatte bereits 1901 Pinnow²⁾ die Beschleunigung der Lichtwirkung auf saure Jodkaliumlösungen (Jodwasserstoffsäure) durch Akridin, Chinin und Eosin gefunden, ohne aber diese Beschleunigung mit der Fluoreszenz der Lösungen in ursächlichen Zusammenhang zu

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1904, Nr. 25.

²⁾ Ber. d. D. chem. Gesellsch. 1901, Bd. 34, S. 2528.

bringen, während Straub sie als photodynamische Erscheinung erklärte. Die volle Berechtigung hierzu erbrachten aber erst Jodlbauer und v. Tappeiner¹⁾ (resp. Weiss) durch den Nachweis, dass nur fluoreszierende Stoffe die Reaktion geben.

Die genannten Autoren wiesen dabei auch auf die zahlreichen Fehlerquellen der Reaktion hin und modifizierten die Straub'schen Arbeiten in mehrfacher Weise.

Straub hatte seine Peroxydtheorie²⁾ gestützt damit, dass er mit vorbelichteten Eosinlösungen die gleiche Reaktion nachträglich im Dunkeln erhalten habe, wie sie die photodynamische Reaktion im Lichte darstelle. v. Tappeiner und Jodlbauer zeigten, dass die nachträglich im Dunkeln auftretende Reaktion etwas ganz anderes ist, als die photodynamische Wirkung. Diese nachträglich im Dunkeln auftretende Reaktion ist an einen Säuregehalt der Versuchslösung gebunden, sie ist teils reine Säurewirkung, teils allerdings die Wirkung eines Peroxyds, das aber bei der Bleichung des Farbstoffs im Lichte entsteht und nur bei saurerer Reaktion Jod abspaltet.

Auf Unkenntnis dieser Säurewirkung beruht auch eine weitere Angabe Straubs. Er fand, dass Jodkali mit Eosin auch ohne Vorbelichtung im Dunkeln langsam Jod abspalte, und schrieb deshalb dem Lichte bei der Reaktion nur die Rolle des Beschleunigers zu. Diese Erklärung ist nicht richtig. Denn schliesst man in exakter Weise jede Säurewirkung aus, das heisst arbeitet man in absolut neutraler Lösung, mit sorgfältig geprüftem, neutralem Jodkali, neutralem Eosin, frisch destilliertem Wasser, verhindert man durch sorgfältigen Abschluss der mit reinem Sauerstoff gefüllten Gefässe einen nachträglichen Zutritt von Säure aus der umgebenden Luft, setzt man endlich frisch bereiteten Stärkekleister, um Säuerung zu vermeiden, erst nachträglich zu, so erhält man, wie Jodlbauer in zahlreichen Experimenten nachgewiesen hat, niemals eine Reaktion im Dunkeln. Dagegen genügen die geringsten, kaum nachweisbaren Spuren von Säure, die Reaktion eintreten zu lassen.

Ferner ist die Straub'sche Peroxydtheorie unhaltbar, seitdem Jodlbauer und v. Tappeiner die Beschleunigung einer Reaktion durch fluoreszierende Stoffe gezeigt haben, die sowohl bei Sauerstoffabwesenheit wie bei Sauerstoffanwesenheit eintritt, bei Sauerstoffausschluss sogar besser als bei Sauerstoffzutritt. Es ist das die Kalomelausscheidung aus der Eiderschen Lösung (einer Mischung von 1 Volum. 5% iger Sublimatlösung und 2 Volumen 4% iger Ammoniumoxatlösung) im Lichte. —

¹⁾ Die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Substanzen. Gesammelte Untersuchungen, Leipzig 1907, pag. 90 etc.

²⁾ Straub erklärte die photodynamische Wirkung als eine Wirkung nascierenden Sauerstoffs, der durch Zerfall von fortwährend an das Eosinmolekül neu angelagerten Peroxydkomplexen geliefert würde.

Es handelte sich nunmehr um die Wahl eines geeigneten „festen Lösungsmittels“. Aus der grossen Reihe der von Schmidt geprüften festen Lösungsmittel wählte ich die Gelatine, weil sie sich sehr gut in beliebigem Verhältnis mit Jodkali und Farbstoffen und Stärke zu einer homogenen Masse vereinigen lässt, und weil sie, in dünner Schicht auf Glas- oder Porzellanplatten ausgegossen und nachträglich erstarrt, den Eintritt der Reaktion (Blaufärbung der zugefügten Stärke durch abgespaltenes freies Jod) bequem beobachten lässt.

Gelatinegallerte mit Jodkali-Eosin-Stärke-Zusatz hat bereits Straub verwendet, allerdings zu einem anderen Zweck, nämlich zur Fixierung der Reaktion der einzelnen Komponenten des Spektrums an Ort und Stelle.

Zunächst war es nötig, dass ich mich darüber informierte, wo für Gelatine der Begriff „feste Lösung“ beginnt, da Gelatine je nach der Temperatur schon bei sehr verschiedenem Wassergehalt „fest“ ist. Angaben über den Wassergehalt fester Lösungsmittel, insbesondere der Gelatine in dieser Anwendung waren nirgends zu finden.

Zur Prüfung auf eventuelle Phosphoreszenz wählte ich einen in wässriger Lösung fluoreszierenden Körper, das Eosin, und aus der Reihe der in wässriger Lösung nicht fluoreszierenden Stoffe das Auramin, weil dasselbe von Schmidt als in fester Lösung in Gelatine sehr schön fluoreszierend angeführt war und neben seiner gelben Eigenfarbe eine etwa auftretende Bläuung der Stärke gut erkennen lassen musste.

Die zu den Versuchen verwendete Gelatine war das reinste im Handel erhältliche Produkt: „Marke Gold“.

Der Wassergehalt dieser Gelatine — durch trocknen bei 105° bestimmt — war in 4 Bestimmungen 19,62 %, 19,67 %, 19,58 % und 19,87 %, mithin im Mittel 19,68 %. Da der Wassergehalt der käuflichen Gelatine doch kein völlig konstanter ist, auch mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre Schwankungen unterliegt, ist es wohl gestattet als abgerundeten Wert 20 % Wasser den ferneren Berechnungen zugrunde zu legen.

Welche Konzentration der Gelatine ist nun für das Auftreten der Phosphoreszenz am geeignetsten?

Untersuchungen verschieden konzentrierter Gelatineplatten ergaben zu meiner Überraschung, dass Platten die mit einer bei der Temperatur des siedenden Wasserbades eben noch ausgiessbaren Gelatine + Eosin gegossen waren¹⁾, noch keine Phosphoreszenz zeigten. Solche Platten hatten

¹⁾ Die geringste Wassermenge, in der eine gleichmässige Lösung der Gelatine noch möglich war, ist 77 %. Um höher konzentrierte Gelatine herzustellen, muss nachträglich auf dem Wasserbad wieder eingeengt werden unter beständigem Rühren zur Vermeidung von Hautbildung und unter Verarbeiten der an den Gefässwänden sich ansetzenden Partien. Der Konzentrationsgrad wurde dabei durch häufige Wägungen im vorher tarierten Gefäss kontrolliert. So gelang es, als höchste eben noch ausgiessbare Konzentration eine Lösung mit 60 % Wassergehalt herzustellen.

einen Wassergehalt von zirka 60 %. Die Phosphoreszenzerscheinung trat erst dann auf, wenn die Platten nahezu lufttrocken geworden waren. Der durchschnittliche Wassergehalt von solchen Platten, die eben Phosphoreszenz nachweisen liessen, betrug nur mehr ungefähr 30 %.

Diese Zahlenangabe macht nicht Anspruch auf absolute Genauigkeit, da ein gleichmässiger Wassergehalt in allen Schichten einer an der Luft langsam abgetrockneten Gelatineplatte nicht angenommen werden darf. Vielmehr wird die oberste Schichte der Gelatineplatte, welche wohl der eigentliche Vermittler der Fluoreszenz ist, jedenfalls einen noch geringeren Wassergehalt besitzen. Doch kann man auf alle Fälle den Satz aufstellen, dass Gelatine mit über 30 % Wassergehalt nicht mehr als festes Lösungsmittel im Sinne von Schmidt bezeichnet werden darf.

Je geringer der Wassergehalt wurde, desto schöner trat die Erscheinung der Phosphoreszenz auf.

Ebenso wie Eosin verhielt sich auch Auramin, das ebenfalls erst in Gelatine mit höchstens 30 % Wasser seine grüne Phosphoreszenz deutlich erkennen liess.

Um Irrtümer bei Anstellung solcher Versuche auszuschliessen, muss auf die Möglichkeit zweier Fehlerquellen hingewiesen werden.

Erstens gibt es Gelatinesorten, welche eigene Luminiszenz besitzen. Die verwendete Gelatine war also hierauf zu untersuchen: unsere Sorte zeigte — ohne jeden Zusatz ausgegossen — keine Phosphoreszenz. Auch Zusatz von Jodkali und Stärkekleister allein waren nicht imstande, Phosphoreszenz hervorzurufen.

Zweitens ist bekannt, dass auch gewisse Glasarten selbst fluoreszieren. Es ist also notwendig, sämtliche zum Ausgiessen der Gelatineproben benutzten Gläser vorher sorgfältig darauf zu prüfen. Wirklich zeigten unter den mir zur Verfügung stehenden Petrischalen eine ganze Reihe im Phosphoroskop eigene Luminiszenz an. Diese wurden natürlich von der Verwendung ausgeschlossen. —

Nachdem ich mir so die Bedingungen festgestellt hatte, unter welchen gewisse Stoffe in Gelatine Luminiszenz erwerben, war meine nächste Aufgabe zu untersuchen, ob diese Stoffe unter denselben Bedingungen die Eigenschaft zeigen, die Abspaltung von Jod aus Jodkalium im Lichte zu beschleunigen, somit photodynamisch zu wirken.

Auch hierbei ergab sich die Notwendigkeit von Vorversuchen; vor allem war festzustellen die Reaktion der von mir verwendeten Gelatine. Denn, wie anfangs (S. 12) erwähnt, ist eine saure Reaktion auf die Abspaltung von Jod aus Jodkalium im Lichte von grösstem Einfluss.

In der Tat reagierte die von mir verwendete Gelatine stark sauer. Es lag nun sehr nahe, die verwendete Gelatine vorher zu neutralisieren. Hierbei ergaben sich aber nicht vorherzusehende Schwierigkeiten. Neutralisierte ich mit $\frac{1}{100}$ norm. Na OH unter Verwendung von Lakmustinktur als Indikator, so reagierte diese Gelatine mit Phenolphthalein noch sauer, und es konnte ein weiterer Zusatz von Na OH gemacht werden, bis der neu verwendete Indikator Neutralisation anzeigte.

Erhitzte ich die unter Verwendung von Phenolphthalein sorgfältig neutralisierte Gelatine, so zeigte sie wieder starke Säurereaktion, die beim Abkühlen wiederum zurückging, so dass also die Reaktion in gewisser Beziehung auch von der Temperatur abhängig ist. *)

Aus einer Reihe von Titrierungen ergeben sich für die Säureverhältnisse folgende Mittelwerte:

3 ccm. 10% iger Gelatine brauchen bis zur neutralen Reaktion auf Lakmus 1.4 ccm. $\frac{1}{100}$ norm. Na OH.

3 ccm. 10% iger Gelatine brauchen zur Neutralisation mit Phenolphthalin 2.6 ccm. $\frac{1}{100}$ norm. Na OH.

Diese Zahlen ergeben auf 1 gr. wasserfreie Gelatine umgerechnet: Bei Verwendung von Lakmus braucht 1 gr. Gelatine zur Neutralisation 4.67 ccm. $\frac{1}{100}$ norm. Na OH, bei Verwendung von Phenophthalein 8.67 ccm. $\frac{1}{100}$ norm. Na OH.

Ferner waren Vorversuche nötig über die Brauchbarkeit der Stärke als Indikator auf freies Jod. In wässriger Lösung ist Stärke ja bekanntlich ein sehr empfindliches Jodreagens und die Eigentümlichkeit, dass blaue Jodstärke an der Luft wie auch bei Luftabschluss allmählich abbleicht, sowie, dass durch stärkeres Erwärmen die Blaufarbe verschwindet, um beim Abkühlen wieder zu kommen, stören bei meiner Versuchsanordnung nicht.

Anders aber verhält es sich mit der Brauchbarkeit dieses Reagens bei Anwesenheit von Gelatine.

Es zeigte sich nämlich, wenn ich auf einer Gelatine-Eosin-Jodkalium-Stärke-Platte eine intensive Bläuung im konzentrierten Licht erhalten hatte, dass dieselbe in wenigen Stunden im Dunkeln oder auch schon im zerstreuten Tageslicht wieder verschwand. Durch neue Belichtung

*) Auf die Erörterung der möglichen Ursachen dieser Erscheinungen (saure Salze u. a.) soll hier nicht eingegangen werden.

erhielt ich wieder Bläuung, dieselbe verschwand ausserhalb des Lichtes wieder. Das gleiche Spiel konnte ich beliebig oft wiederholen, so lange die Gelatine selbst nicht in Zersetzung überging. (Desinfizientien setzte ich absichtlich nicht zu.)

Alle diese Orientierungsversuche stellte ich mit 15 % iger Gelatine an, der 1 % Jodkali, 0,002 % Eosin und 0,5 % Stärke zugesetzt war.

Eine wässrige, im Lichte gebläute Jodkalium-Eosin-Stärkeprobe (ohne Gelatine) von gleicher Konzentration behielt, unter dieselben Verhältnisse gebracht, wie die gebläute Gelatine ihre Farbe viel länger, während wir doch eher von der Gelatine als Mucilagosum eine Verzögerung aller Prozesse erwarten könnten. In flüssig erhaltener, ca. 10 % iger Gelatine im Reagensglas mit sonst gleichem Gehalt an den übrigen Stoffen, wie oben, erhielt ich bei vielen Versuchen in zweistündiger Beleuchtung überhaupt keine Blaufärbung, während die in gleicher Weise zusammengesetzte wässrige Lösung in 10 Minuten tief blau war. Eine sehr verdünnte (halbprozentige) flüssige Gelatinemischung wurde nach längerer Zeit blau; verlor aber, aus dem Licht entfernt, ihre Blaufärbung zusehends, während rein wässrige Lösungen nach der Exposition tagelang blau blieben.

Die Erklärung für diese Erscheinungen fand ich in dem beträchtlichen Jodbindungsvermögen der Gelatine.

Zu gewöhnlicher Gelatine kann man eine ziemlich bedeutende Quantität verdünnter Jod-Jodkaliumlösung zusetzen, ohne dass man mittels Stärke freies Jod nachweisen kann. Das Jod dürfte von der Gelatine in ähnlicher Weise gebunden werden wie Jod mit Eiweiss sich zum Jodeiweiss verbindet.¹⁾

Durch diese Beobachtung war ich veranlasst, die Verhältnisse dieser Jodbindung genauer zu studieren.

Ich bin in erster Linie so vorgegangen, dass ich in verkorkten Reagensgläsern je 5 ccm. Gelatinelösung verschiedener Konzentration (5 %, 2 1/2 % und 1 1/4 %) mit Jod-Jodkaliumlösung, deren Jodgehalt durch Titrieren mit 1/10 Normal-Thiosulfatlösung festgestellt war, im Überschuss versetzte und im Wasserbade auf einer konstanten Temperatur von 30°C. erhielt. Nach 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 und 300 Minuten wurde die Menge des gebundenen Jods durch Rücktitrieren mit der gleichen Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator bestimmt. Zugleich waren zahlreiche Kontrollen angesetzt, die statt der Gelatinelösung nur Wasser enthielten, um über die Verluste durch Verdampfung des Jods Aufschlüsse zu erhalten. Diese Verluste wurden von den erhaltenen Zahlen in Abzug gebracht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

¹⁾ Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1898, Bd. 24, p. 159.

Tabelle I.

a) Je 5 ccm. 5%iger Gelatinelösung.

(Konstante Temperatur 30° C.)

Dauer des Versuchs:	Jodbindung in ccm. einer $\frac{1}{10}$ Norm.-Lösung:	Mittelwert:	Jodbindung pro gr. wasserfreier Gelatine:	
			in ccm. einer $\frac{1}{10}$ Norm.-Lösung:	in gr. Jod:
5 Minuten	1,55	1,65	6,60	0,0832
	1,75			
	1,60			
10 Minuten	1,95	2,00	8,00	0,1008
	2,15			
	1,90			
15 Minuten	2,25	2,30	9,20	0,1159
	2,30			
	2,30			
$\frac{1}{2}$ Stunde	2,70	2,70	10,80	0,1361
	2,65			
	2,70			
1 Stunde	3,00	3,00	12,00	0,1512
	2,95			
	3,00			
1 $\frac{1}{2}$ Stunde	3,10	3,20	12,80	0,1613
	3,20			
	3,25			
2 Stunden	3,30	3,30	13,20	0,1663
	3,30			
	3,25			
5 Stunden	4,20	4,05	16,20	0,2041
	4,00			
	3,90			

Einige Kontrollproben:

5 Minuten	Verlust:	0,05	
15 Minuten	„	0,10	
$\frac{1}{2}$ Stunde	„	0,25	
2 Stunden	„	0,30	
5 Stunden	„	0,40	

Die Verluste der Kontrollproben sind von obigen Werten abgezogen.

b) Je 5 ccm. 2^{1/2}/₀iger Gelatinelösung.

(Konstante Temperatur 30° C.)

Dauer des Versuchs:	Jodbindung in ccm. einer 1/10 Norm.-Lösung:	Mittelwert:	Jodbindung pro gr. wasserfreier Gelatine:	
			in ccm. einer 1/10 Norm.-Lösung:	in gr. Jod:
5 Minuten	1,00	0,90	7,20	0,0907
	0,90			
	0,90			
10 Minuten	1,25	1,25	10,00	0,1260
	1,20			
	1,25			
15 Minuten	1,35	1,35	10,80	0,1361
	1,25			
	1,30			
1/2 Stunde	1,60	1,60	12,80	0,1613
	1,55			
	1,60			
1 Stunde	1,80	1,85	14,80	0,1865
	1,85			
	1,85			
1 1/2 Stunden	1,95	1,95	15,60	0,1966
	1,90			
	1,95			
2 Stunden	2,00	2,05	16,40	0,2066
	2,10			
	2,05			
5 Stunden	2,45	2,35	18,80	0,2369
	2,35			
	2,30			

Die durch Kontrollproben ermittelten Verdampfungsverluste sind in Abzug gebracht.

c) Je 5 ccm. 1 $\frac{1}{4}$ 0/0 iger Gelatinelösung.

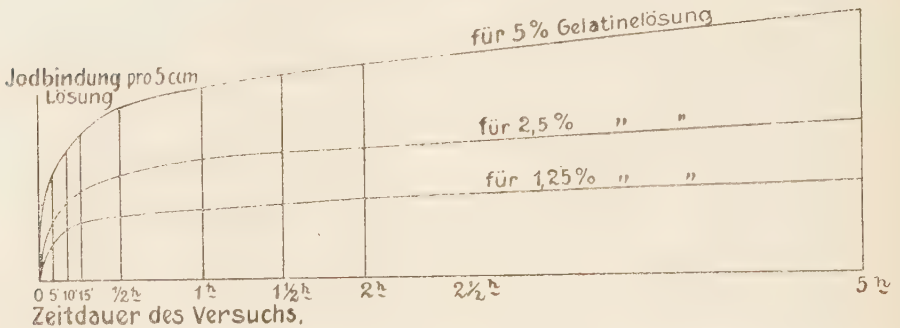
(Konstante Temperatur 30° C.)

Dauer des Versuchs:	Jodbindung in ccm. einer 1/10 Norm.-Lösung:	Mittelwert:	Jodbindung pro gr. wasserfreier Gelatine:	
			in ccm. einer 1/10 Norm.-Lösung:	in gr. Jod:
5 Minuten	0,60	0,60	9,6	0,1210
	0,60			
	0,65			
10 Minuten	0,85	0,85	13,6	0,1713
	0,75			
	0,80			
15 Minuten	0,95	0,95	15,20	0,1915
	0,95			
	0,90			
1/2 Stunde	1,00	1,00	16,00	0,2016
	1,00			
	1,00			
1 Stunde	1,15	1,10	17,60	0,2218
	1,10			
	1,05			
1 1/2 Stunde	1,15	1,15	18,40	0,2318
	1,15			
	1,20			
2 Stunden	1,25	1,25	20,00	0,2520
	1,25			
	1,25			
5 Stunden	1,35	1,40	22,40	0,2822
	1,40			
	1,45			

Die durch Kontrollproben ermittelten Verdampfungsverluste sind in Abzug gebracht.

Die graphische Darstellung dieser Verhältnisse ergibt folgendes Bild:
Kurve der absoluten Jodbindung pro 5 ccm. Lösung.

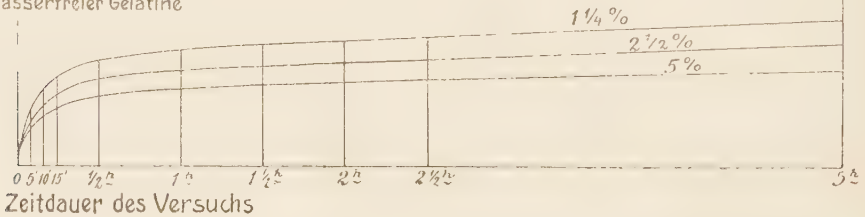
(Bei konstanter Temperatur = 30° C.)



Kurve der Jodbindung pro Gramm wasserfreier Gelatine.

(Bei verschiedenen Konzentrationen der Gelatinelösung, bei konstanter Temperatur = 30° C.)

Jodbindung pro 1 Gramm
 wasserfreier Gelatine



In einer zweiten Versuchsreihe wurde ausser der Konzentration auch noch die Temperatur geändert. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie vorher. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle II.

Tabelle II.

Jodbindung bei verschiedenen Temperaturen.

Pro Gramm absolut trockner Gelatine wurden gebunden:

(Titriert mit $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung.)

Konzentration der Gelatine:	Temperatur:	nach 1 Stunde:		nach 5 Stunden:	
		in ccm. $\frac{1}{10}$ = Norm.-Lösung:	in gr. Jod:	in ccm. $\frac{1}{10}$ = Norm.-Lösung:	in gr. Jod:
5 %	30° C	11,00	0,1386	14,80	0,1865
	55° C	24,30	0,3162	28,40	0,3578
	70° C	36,20	0,4561	48,80	0,6229
	90° C	55,50	0,6993	*)	—

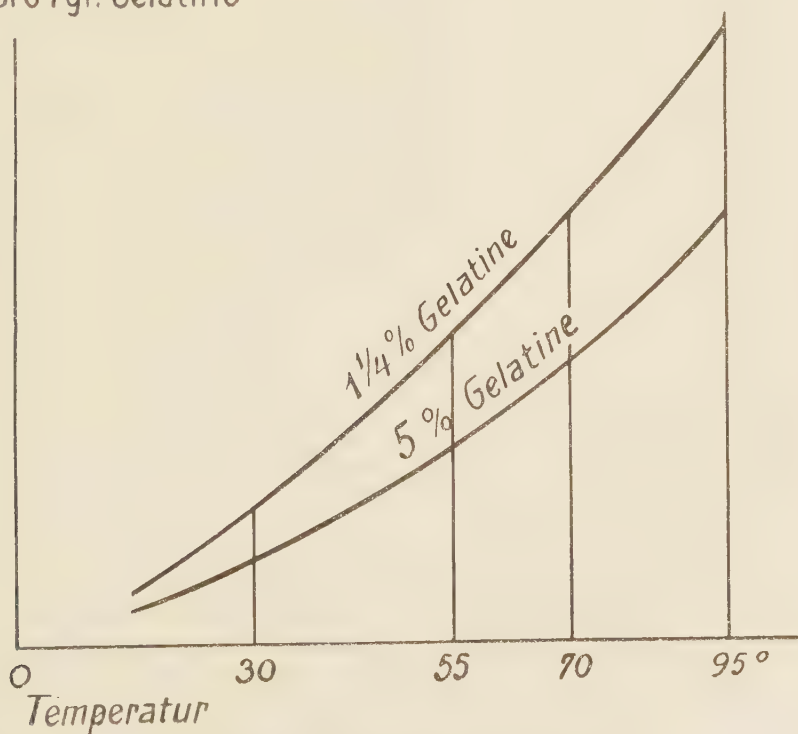
*) Auftreten fester Jodgelatine, worüber im späteren berichtet wird.

Konzentration in Gelatine:	Temperatur:	nach 1 Stunde:		nach 5 Stunden:	
		in ccm. $\frac{1}{10}$ = Norm.-Lösung:	in gr. Jod:	in ccm. $\frac{1}{10}$ = Norm.-Lösung:	in gr. Jod:
$1\frac{1}{4}\%$	30	17,10	0,2155	19,40	0,2444
	55	38,80	0,4889	58,40	0,7358
	70	54,70	0,6892	89,90	1,1327
	90	79,90	1,0067	*)	—

Kurve der Jodbindung bei verschiedenen Temperaturen.

(Reduziert auf 1 gr. wasserfreier Gelatine. Zeitdauer des Versuches konstant = 1 Stunde.)

Jod pro 1 gr. Gelatine



Die **Resultate dieser Versuche** sind folgende:

Die Jodbindung hängt ab:

- von der Zeit der Einwirkung des Jods auf die Gelatine;
- von der Konzentration der Gelatinelösung. Je weniger konzentriert die Gelatinelösung, desto rascher geht die Jodbindung vor

sich. Oder mit anderen Worten: In dünneren Lösungen wird in kürzerer Zeit ein gewisser Sättigungsgrad erreicht, als in dickeren;

- c) von der Temperatur: Die Jodbindung nimmt zu mit dem Ansteigen der Temperatur. Je höher die Temperatur ist, um so mehr wird in gleicher Zeit Jod gebunden. Die Erhöhung der Bindungen geht aber nicht proportional dem Ansteigen der Temperatur, sondern beschleunigter vor sich.

Ich habe auch noch Versuche angestellt, die sich auf längere Zeit als 5 Stunden erstreckten. Hierbei habe ich das Eintreten von Jodverlusten durch Verdunstung von vorneherein ausgeschlossen, indem ich die Gelatineproben mit den überschüssigen Jodmengen zusammen in Glasröhrchen einschmolz und erst unmittelbar vor dem Zurücktitrieren des ungebundenen Jods durch Abschneiden der Spitze die Röhrchen eröffnete.

Diese Versuche zeigten eine weitere langsame Zunahme der Jodbindung mit der Zeit etwa entsprechend einer Verlängerung unserer zweiten Kurve und bestätigten auch für eine Zeit von 7×24 Stunden das auffallende Resultat, dass dünnere Gelatinelösungen pro Gramm Gelatine mehr Jod binden können, als dickere. So ergab sich für 7×24 Stunden:

10 ccm. 5%	Gelatine hatten gebunden entspr. 13.30 ccm. $\frac{1}{10}$ Norm.-Lösung:
10 „ 2 $\frac{1}{2}$ %	„ „ „ „ 7.60 „ $\frac{1}{10}$ „
10 „ 1 $\frac{1}{4}$ %	„ „ „ „ 4.30 „ $\frac{1}{10}$ „

das ist pro Gramm trockener Gelatine:

in 5%	Lösung	26.60 ccm. $\frac{1}{10}$ Norm.-Lösung	= 0.3352 gr. Jod
„ 2 $\frac{1}{2}$ %	„	30.40 „ $\frac{1}{10}$ „	= 0.3830 „ „
„ 1 $\frac{1}{4}$ %	„	34.40 „ $\frac{1}{10}$ „	= 0.4334 „ „

Ein absoluter Sättigungsgrad der Gelatine für Jod war auch in längsten Zeiträumen nicht zu erreichen, es wurden immer noch weitere kleine Jodmengen gebunden.

Bei Versuchen, die sehr viel längere Zeit stehen gelassen wurden, und bei Untersuchungen mit höheren Temperaturen (56° und 72°) bildete sich am Boden der Glasröhrchen ein schwer löslicher brauner Belag unter steter Bindung weiterer Jodmengen. Ich möchte annehmen, dass dieser den Niederschlag einer festen, sehr jodreichen Verbindung von Jod und Gelatine darstellt. Vielleicht ist eine Sättigung erreicht, wenn alle vorhandene Gelatine in diese Verbindung übergeführt ist, und es ist möglich, dass dann die Bindung von Jod pro Gramm Gelatine eine konstante ist.

Diese feste Verbindung hat aber nicht mehr die physikalischen Eigenschaften der Gelatine. Ich habe Untersuchungen hierüber nicht weitergeführt, da sie eigentlich nicht im Rahmen meiner Arbeit lagen. Soweit es für meine eigentliche Aufgabe praktische Bedeutung hat, genügt meine Information über die Jodverbindungsverhältnisse.

Doch muss ich noch auf Versuche eingehen, die vor mehreren Jahren Jodlbauer und Weiss¹⁾ zusammen angestellt hatten. Anschliessend an die Wahrnehmung, dass die Abspaltung von Jod aus Jodkaliumlösungen im Lichte unter dem Einfluss fluoreszierender Substanzen nicht nur mit der Konzentration des Jodkaliums (Straub) sondern auch mit der Menge der als Indikator verwendeten Stärke zunimmt, untersuchten sie den Einfluss anderer kolloiden Stoffe auf diese Jodabspaltung. Sie wählten Gelatine und fanden die Hemmung der Jodabspaltung durch dieselbe.

Nach meinen Versuchen war es in Frage gestellt, ob in der Tat eine solche Hemmung eingetreten ist; denn es kann sich ebensogut darum handeln, dass das abgespaltene Jod sofort an die Gelatine festgebunden wird, und so die Stärke als Indikator versagt. Ich unterzog deshalb die früheren Angaben einer erneuten Prüfung. Zu diesem Zwecke sättigte ich $\frac{1}{2}$ —1—3—5 und 10 % ige Gelatinelösungen drei Tage hindurch sorgfältigst mit Jod durch wiederholte kleine Zusätze. Ich brachte diese Proben bei einem für die Versuchsdauer genügend konstanten Sättigungsgrad so weit, dass Stärke durch sie eben noch nicht gebläut wurde.

Diesen mit Jod also möglichst gesättigten Gelatineproben, stellte ich Proben gleicher Konzentration ohne Jodzusatz gegenüber. Sämtliche Proben wurden mit Jodkalium, Eosin und Stärke versetzt, durch Wärme (25° C.) flüssig erhalten und in Reagensgläsern einer gleichmässigen, künstlichen Lichtquelle²⁾ so lange exponiert, bis sie den Farbton einer

¹⁾ Weiss: Über die Jodreaktion bei fluoreszierenden Stoffen. Inaug.-Diss. 1904.

²⁾ Bei meinen sämtlichen Untersuchungen bediente ich mich als Lichtquelle einer elektrischen Bogenlampe von 40 Ampères, deren Licht mit Hilfe eines parabolischen Reflektors und eines Magnaliumspiegels durch eine Kühlkammer mit fliessendem Wasser und eine Eisenoxydulvorlage hindurch als paralleles Strahlenbündel auf das Versuchsfeld geworfen wurde. Durch einmalige, während der Untersuchungen nicht geänderte Einstellung der Apparate, durch gleichmässige Kühlung konnte ich mir auf diese Weise leidlich konstante Verhältnisse schaffen, konnte mich unabhängig machen von Sonnenlicht und den in mehrfacher Beziehung störenden Temperaturschwankungen.

Mit der beschriebenen Einrichtung brauchte ich 7 Minuten, um eine wässrige Eosin-Jodkali-Stärke-Mischung auf den Ton der Testprobe zu bringen. In der Sonne, vormittags 11 Uhr, an einem klaren Julitag, waren hierzu 5 Minuten Expositionszeit erforderlich. Die Anordnung war also genügend wirksam,

aus Methylenblau und Eosin willkürlich gemengten Testprobe erreicht hatten. Es ergab sich folgendes Resultat:

Der Farbenton der Testprobe wurde erreicht:

bei nicht jodierter Gelatine:

bei jodierter Gelatine:

$\frac{1}{2}$ ‰	in 20 Min.		in 10 Min.
1 ‰	„ 28 „		„ 17 „
3 ‰	„ 66 „		„ 28 „
5 ‰	} blieben nach 2 Stdn. ohne Reaktion.		„ 36 „
10 ‰			nach 2 Std. Spuren von Reaktion.

Eine Probe wässriger Eosin-Jodkali-Stärkelösung von gleicher Beschaffenheit, nur ohne Gelatine, erreichte den Ton der Testprobe in 7 Minuten.

Kontrollproben jodierter Gelatine ohne Eosinzusatz blieben in allen Konzentrationen nach 2 Stunden ohne jede Reaktion.

Gleiche Proben jodierter Gelatine mit Auraminzusatz zeigten nach 2 Stunden keine Spur von Reaktion.

Es ist also neben dem Einfluss der Jodbindung auch noch ein verzögernder Einfluss der Gelatine als Mucilaginosum zu konstatieren, der natürlich um so stärker sich geltend macht, je konzentrierter die Lösung ist.

Bei diesen Versuchen war mir aufgefallen, dass bei den flüssig erhaltenen Gelatineproben ähnlicher Konzentration, wie ich sie früher schon in erstarrtem Zustande untersucht hatte, zur Bläuung der Stärke längere Zeit erforderlich schien, wie früher bei der erstarrten Gelatine. Um mir hierüber Klarheit zu verschaffen, wiederholte ich die obigen Versuche mit der bei 25° flüssig erhaltenen Gelatine und exponierte zugleich die höheren Konzentrationsgrade derselben Mischungen im erstarrten Zustande dem Lichte. Hierbei zeigte es sich tatsächlich, dass bei nicht jodierter Gelatine die Bläuung in der festen Gelatine rascher eintrat, als in der flüssig erhaltenen. Bei jodierter (der erreichbare Sättigungsgrad ist ja immerhin ein unvollkommener) Gelatine waren diese Unterschiede nicht deutlich. Die hierbei erhaltenen Versuchsreihen sind allerdings nicht vollkommen vergleichbar, weil die Versuchsbedingungen nicht völlig gleich gemacht werden konnten. (Verschiedenheit der Temperatur u. a.). Doch kann hiermit allein der verschiedene Ausfall der Reaktion nicht erklärt werden. Es dürfte anzunehmen sein, dass in flüssiger Gelatine das freiwerdende Jod stets sofort von neuen Gelatinemolekülen aufgenommen wird, ehe es Bläuung der Stärke bewirken kann, während in der erstarrten

Gelatine, wo gröbere Flüssigkeitsströmungen aufgehoben sind, und das Herantreten freien Jods an aufnahmefähige Gelatinemoleküle nur mehr durch Molekularbewegung innerhalb der Maschen des Netzwerks der erstarrten Gelatine und allenfalls durch Osmose in tiefere Schichten der Platte möglich ist, das freie Jod zunächst von der Stärke gebunden wird und erst nachträglich allmählich völlig an Gelatine übergeht.

Hierdurch ist auch erklärlich, warum die im Lichte eingetretene Blaufärbung der Gelatineplatten im Dunkeln sehr bald wieder verschwindet:

Das freie Jod wandert allmählich von der Stärke zur Gelatine. —

Meine nächste Aufgabe war jetzt festzustellen, ob der Wassergehalt der Gelatine einen Einfluss auf den Ausfall der Jodkaliumreaktion hat, und wie weit ich in diesem Falle den Wassergehalt herabsetzen durfte, ohne die Reaktion zu beeinträchtigen.

Eine grosse Reihe von Versuchen ergab, dass unter meinen Versuchsbedingungen ein Optimum der Reaktion bei 88—90% Wassergehalt vorhanden war. Von da ab nahm die Empfindlichkeit der Reaktion mit Zunahme der Konzentration der Gelatine, beziehungsweise mit sinkendem Wassergehalt fortwährend ab. Die Reaktion blieb vollkommen aus, wenn der Wassergehalt unter 68% sank.

Dieses Resultat ist gewonnen sowohl bei Platten, die aus der gewöhnlichen sauren Gelatine bereitet waren, wie auch bei Platten mit neutralisierter Gelatine. Bei Anwesenheit von Säure liegen, wie aus früherem zu ersehen ist, die Verhältnisse für die Jodabspaltung günstiger.

Ebenso war der Ausfall der Reaktion bei einem Wassergehalt von unter 68% ein negativer, wenn durch vorhergehendes Sättigen der Gelatine mit Jod die Möglichkeit ausgeschlossen war, dass etwa kleinste im Licht abgespaltene Jodmengen durch Bindung an Gelatine der Beobachtung sich entziehen könnten.

Somit ist also auch unter den günstigsten Verhältnissen (bei Säuregehalt und vorhergehender Jodsättigung, wodurch die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich gesteigert war) keine Jodabspaltung im Lichte bei Gelatineplatten nachweisbar gewesen, deren Wassergehalt unter 68% lag.

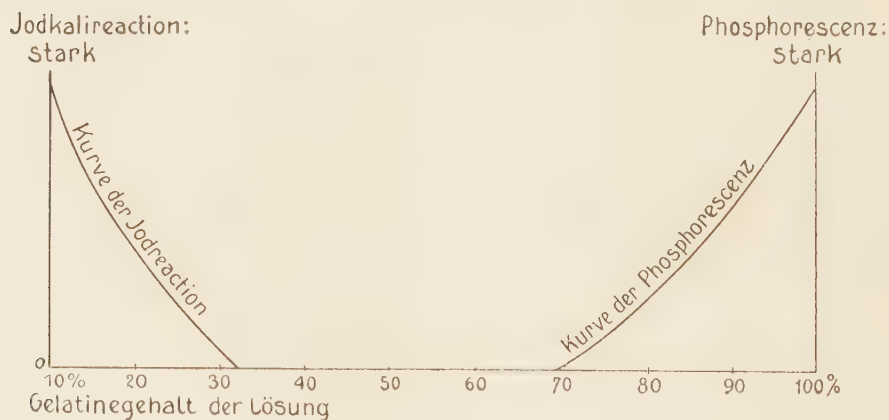
Der erste Teil meiner Arbeit hat ergeben, dass eine Phosphoreszenz in der Gelatine als festem Lösungsmittel erst auftritt bei einem Wassergehalt von höchstens 30%, beziehungsweise bei einem Gehalt von mindestens 70% Gelatine.

Wir sind somit auf einem toten Punkt angelangt. Ein weiteres Arbeiten auf diesem Wege ist unmöglich, denn wenn in Gelatine als

„fester Lösung“ Fluoreszenz mit einer in wässriger Lösung nicht fluoreszierenden Substanz hervorgerufen werden soll, muss der Wassergehalt der Gelatine bis auf einen Grad reduziert werden, bei dem Abspaltung von Jod aus Jodkali im Lichte nicht mehr erfolgt, oder wenigstens mit Stärke nicht mehr nachweisbar ist.

Die Aufgabe, welche den Ausgangspunkt meiner Arbeit bildete, kann also mit der Jodkaliumreaktion nicht gelöst werden.

Wenn ich versuche, das Resultat meiner Untersuchungen graphisch zu veranschaulichen, wobei der Wassergehalt der Gelatine die Abszisse, die Reaktionsintensität die Ordinate bildet, ergibt sich, dass die Kurve der Phosphoreszenz und die Kurve der Jodabspaltung sich nicht treffen. Hätte sich ein Schnittpunkt der beiden Kurven ergeben, so hätte dieser den günstigsten Wassergehalt für die entscheidenden Experimente angezeigt.



Ob es gelingt, dem Problem auf andere Weise — mit Hilfe anderer geeigneter photodynamischer Reaktionen — nahe zu kommen, muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Die Jodkaliumreaktion eignet sich hierzu jedenfalls nicht.

Lebenslauf.

Geboren 1868 zu Frankfurt am Main, absolvierte ich daselbst das städtische humanistische Gymnasium, widmete mich dann in München dem Studium der Elektrotechnik und legte an der technischen Hochschule in München ein Ingenieurexamen ab.

1901 begann ich das Studium der Medizin, bestand Juli 1902 die ärztliche Vorprüfung und Ende Mai 1905 die Approbationsprüfung.
